



University of Groningen

## Order and disorder of silver in chalcogenides.

Lee, Arie van der

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

### *Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

### *Publication date:*

1992

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

### *Citation for published version (APA):*

Lee, A. V. D. (1992). Order and disorder of silver in chalcogenides. s.n.

### **Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

### **Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

, and R.J. Haange, *Phys.*

3)  
148, 295 (1978)  
3 (1982)

ge, J.E. Zondag, and J.L.

*Crystallography* (Cambridge

## Samenvatting

### ORDE EN WANORDE VAN ZILVER IN CHALCOGENIDEN

In dit proefschrift wordt onderzoek beschreven naar de posities en verplaatsingen van zilveratomen in een aantal anorganische verbindingen die naast zilver ook elementen als titaan, chroom, niobium en mangaan, en in ieder geval ook zwavel of selenium (chalcogeniden) bevatten.

In eerste benadering kan een kristallijne verbinding van elementen gezien worden als een regelmatig bouwwerk van kleinere eenheden, de eenheidscellen. Als men weet hoe de atomen van de verbinding onderling gerangschikt zijn in de eenheidscel, dan weet men in principe ook hoe het gehele kristal opgebouwd is. Kennis over de grootte van de eenheidscel en de vaste posities van de atomen kan men verkrijgen met behulp van *elastische röntgendiffractie*. Bij deze techniek wordt een kristal van de te bestuderen verbinding in een groot aantal verschillende oriëntaties in een smalle bundel röntgenstralen geplaatst. Wanneer de oriëntatie goed is, wordt een gedeelte van de bundel afgebogen. Met behulp van de gegevens over de precieze oriëntatie van het kristal, de hoek tussen de inkomende en afgebogen bundel én de intensiteit van de afgebogen bundel, kan afgeleid worden wat de posities van de atomen en de grootte van de eenheidscel zijn. Met andere woorden: met elastische röntgendiffractie kan de structuur van de verbinding bepaald worden.

Bij nadere beschouwing blijkt dat men het beeld van stilstaande atomen op vaste posities in de eenheidscel kan verfijnen. De atomen in een kristal schommelen om hun vaste positie precies zoals een slinger schommelt om zijn evenwichtspunt. Deze atomaire schommelingen worden thermische vibraties genoemd. Deze vibraties, of preciezer, de grootte van de uitwijkingen en de richtingen ervan, kunnen ook met elastische röntgendiffractie bepaald worden. De parameter die deze vibraties beschrijft, wordt atomaire verplaatsingsparameter genoemd (in het Engels: Atomic Displacement Parameter, of ADP)

In de *harmonische* benadering is de kracht die het atoom teruggedrijft naar zijn positie recht evenredig met de uitwijking. Voor het merendeel van de atomen in een zeer groot aantal verbindingen gaat dit heel goed op. Voor zilver blijkt echter dat de thermische vibraties in een aantal gevallen niet *harmonisch* zijn, en dus *anharmonisch*. Dit gaat bij zilver gepaard met relatief grote uitwijkingen ten opzichte van de evenwichtspositie in vergelijking met de andere elementen in de verbinding. Dat kan komen doordat een aantal van deze verbindingen ionengeleiders zijn. Dat wil zeg-

gen dat de zilveratomen (beter is: zilverionen) niet alleen om hun evenwichtspositie vibreren, maar zo nu en dan ook naar een *andere* evenwichtspositie springen. Op deze manier kunnen ze in principe door het gehele kristal bewegen. De grote uitwijkingen moeten dan gezien worden als voorboden van een sprongpoging naar een andere positie. Het kan ook zijn dat uitwijkingen van atomen op twee verschillende evenwichtsposities elkaar overlappen, zodat het begrip *evenwichtspositie* eigenlijk niet meer passend is. Men zou beter kunnen spreken van *evenwichtsbanen*, omdat de zilveratomen langs banen lijken te stromen als in een vloeistof.

Wanneer atomen harmonische of anharmonische vibraties rondom hun evenwichtspositie uitvoeren, dan spreekt men van *dynamische wanorde*. De evenwichtsposities van het atoom zijn goed gedefinieerd, zonder dat dit betekent dat het atoom zich op elk tijdstip ook op die positie moet bevinden. Kristallografen beschouwen kristallen met alleen dynamische wanorde als geordend, omdat dynamische wanorde een onvermijdelijk effect is.

Anders ligt het met *statische wanorde*. De evenwichtspositie van een bepaald atoom is nu niet in iedere eenheidscel op precies dezelfde plaats te vinden, maar is in elke cel een klein beetje verschoven ten opzichte van een gemiddelde positie. Het is dit gemiddelde dat bepaald kan worden met röntgendiffractie. De statische wanorde heeft echter ongeveer hetzelfde effect op de meetresultaten als de thermische vibraties hebben. Wanneer echter bij verschillende temperaturen gemeten wordt, dan kunnen wél uitspraken gedaan worden over welk effect het belangrijkste is.

Zoals al eerder gezegd, zijn de atomaire verplaatsingsparameters van zilver in vergelijking met die van andere elementen vrij groot. In dit proefschrift wordt een aantal zilver bevattende verbindingen besproken waarin de ADP nu eens grotendeels door statische wanorde wordt veroorzaakt en dan weer door dynamische wanorde. In een aantal gevallen kan het gedrag van de ADP als functie van de temperatuur worden gelineerd aan de beweging van zilver door het hele kristal.

Ook worden verbindingen besproken waarin de zilveratomen *ordenen* bij lage temperaturen. Men zegt dat de zilveratomen bij hoge temperaturen wanordelijk verdeeld zijn over de evenwichtsposities in het kristal. Deze wanorde heeft te maken met, maar is niet precies hetzelfde als, de statische wanorde die zojuist besproken is. Niet alle evenwichtsposities hoeven nu bezet te zijn; in de éne eenheidscel is de positie wel bezet, maar in de andere weer niet. De verdeling van bezette en onbezette posities is tamelijk willekeurig. De röntgendiffractie ziet slechts een gemiddelde; in het spraakgebruik is een positie dan 'gedeeltelijk' bezet. Bij lage temperaturen hebben de zilveratomen een voorkeur voor bepaalde posities. Met andere woorden: er treedt een ordening op.

Hoofdstuk 1 geeft een overzicht van de ionengeleiders, de wiskundige methoden om deze te verwerken en een algemene beschrijving van andere metalen, en zwavel, en zilver systematisch grotendeels.

Hoofdstuk 2 beschrijft de zeer goede ionengeleiders, die lijken over het kristalrooster te vibreren in de lage-temperatuursposities in de statische wanorde. In de wanordelijke fase is de ordening niet meer aanwezig.

In Hoofdstuk 3 wordt de ordening van zilver in  $\text{Ag}_{0.39}\text{TiS}_2$  (-173°C) en 695 K (422°C) besproken. De ordening, lijkt boven kamertemperatuur te verschijnen bij  $\text{AgCrSe}_2$ . De structuur van  $\text{AgCrSe}_2$  wordt besproken. De structuur wordt gebruikt om de ordening te beschrijven.

Zilver in  $\text{Ag}_{0.39}\text{TiS}_2$ , door zwavel, in tegenstelling tot de hoofdstukken, dat tetraëdrisch is op de thermische vibraties, heeft een voorkeur voor bepaalde tetraëdrisch omringde posities.

Statische wanorde is een gevolg van temperatuurmetingen aan een systeem, dat aan potentieel beweeglijk is. De geleiding in deze verbindingen is een functie van de concentratie aan potentieel.

In Hoofdstuk 6 wordt de ordening van zilver in  $\text{Ag}_{0.39}\text{TiS}_2$  ook zeldzame aardelementen besproken. Het wordt schouwd worden als enige naam de omgeving van zilver. De zes-omringing wordt een functie van de metingen kunnen wisselen.

Hoofdstuk 7 tenslotte wordt de binding van dit proefschrift besproken. Het blijkt inderdaad te verspreiden. Tenslotte wordt een fase

hun evenwichtspositie  
positie springen. Op deze  
De grote uitwijkingen  
naar een andere positie.  
illende evenwichtsposi-  
genlijk niet meer pas-  
omdat de zilberatomen

om hun evenwichtsposi-  
evenwichtsposities van het  
het atoom zich op elk  
schouwen kristallen met  
norde een onvermijdelijk

van een bepaald atoom  
te vinden, maar is in  
middelste positie. Het is  
e. De statische wanorde  
ls de thermische vibra-  
eten wordt, dan kunnen  
ste is.

parameters van zilver in  
proefschrift wordt een  
DP nu eens grotendeels  
amische wanorde. In een  
temperatuur worden ge-

ordenen bij lage tempe-  
n wanordelijk verdeeld  
e heeft te maken met,  
e zojuist besproken is.  
éne eenheidscel is de  
van bezette en onbezet-  
slechts een gemiddel-  
zet. Bij lage tempera-  
ties. Met andere woor-

Hoofdstuk 1 geeft een algemene inleiding over röntgendiffractiemetingen aan ionengeleiders, de wiskundige achtergrond van de gebezigde methoden om de meetgegevens te verwerken en een algemeen overzicht van verbindingen van zilver, één of meerdere andere metalen, en zwavel, seleen of telluur. Er wordt aangetoond dat de ADP van zilver systematisch groter is dan die van de andere elementen in de verbinding.

Hoofdstuk 2 beschrijft de orde-wanorde overgang van zilver in  $\text{AgCrSe}_2$ . Dit is een zeer goede ionengeleider in de hoge-temperatuurfase waarvan de zilberatomen wanordelijk over het kristalrooster verdeeld zijn. Er wordt aangetoond dat de thermische vibraties in de lage-temperatuurfase sterk anharmonisch zijn in de richting van vacante posities in de structuur die als intermediair fungeren in het diffusieproces. In de wanordelijke fase heeft de ionengeleiding een vloeistofachtig karakter.

In Hoofdstuk 3 wordt de verandering van de structuur van  $\text{Ag}_{0.6}\text{NbS}_2$  tussen 100 K ( $-173^\circ\text{C}$ ) en 695 K ( $422^\circ\text{C}$ ) beschreven. Het gedrag van zilver, de wanorde en ionengeleiding, lijkt boven kamertemperatuur sterk op dat van zilver in  $\text{AgCrSe}_2$ . De ordeningsverschijnselen bij lage temperaturen verschillen echter sterk van die in  $\text{AgCrSe}_2$ . De structuur blijkt *incommensurabel* te ordenen. Voor de bepaling van de structuur wordt gebruik gemaakt van recent ontwikkelde methoden.

Zilver in  $\text{Ag}_{0.39}\text{TiS}_2$ , dat in Hoofdstuk 4 wordt besproken, is octaëdrisch omringd door zwavel, in tegenstelling tot zilver in de verbindingen van de vorige twee hoofdstukken, dat tetraëdrisch omringd is. Het blijkt dat dit van wezenlijke invloed is op de thermische vibraties. Deze zijn minder groot en vertonen nauwelijks enige voorkeur voor bepaalde richtingen. Zoals in Hoofdstuk 2 en 3 besproken is, hebben tetraëdrisch omringde zilberatomen die voorkeur wel.

Statische wanorde speelt een belangrijke rol in Hoofdstuk 5, waar de hoge-temperatuurmetingen aan  $\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$  worden besproken. Aangetoond wordt dat een teveel aan potentieel beweeglijke zilberatomen de oorzaak is van de afwezigheid van ionengeleiding in deze verbinding. Vergelijkbare verbindingen met een twee keer zo kleine concentratie aan potentieel beweeglijke atomen vertonen die geleiding wel.

In Hoofdstuk 6 wordt een aantal verbindingen besproken die naast zilver en zwavel ook zeldzame aardelementen bevatten ( $\text{AgLnS}_2$ ;  $\text{Ln} = \text{Sm-Yb}$ ). De structuren kunnen beschouwd worden als enigszins vervormde afgeleiden van de keukenzoutstructuur. Met name de omgeving van zilver is sterk vervormd; in plaats van een ideale octaëdrische zes-omringing wordt een nagenoeg lineaire twee-omringing gevonden. Uit magnetische metingen kunnen wisselwerkingen tussen de zeldzame aardelementen afgeleid worden.

Hoofdstuk 7 tenslotte beschrijft een röntgendiffractieonderzoek aan de enige verbinding van dit proefschrift dat geen zilver bevat, namelijk  $\text{SnTaS}_2$ . De ADP van tin blijkt inderdaad te verschillen van die van zilver in vergelijkbare verbindingen. Tenslotte wordt een faseovergang bij 510 K ( $237^\circ\text{C}$ ) gerapporteerd.